

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-261412

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/32  
H01M 4/52

(21)Application number : 09-345387

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 15.12.1997

(72)Inventor : OTA KAZUHIRO  
OKADA YUKIHIRO  
MATSUDA HIROMU  
TOYOGUCHI YOSHINORI

(30)Priority

Priority number : 09 3007	Priority date : 10.01.1997	Priority country : JP
09 3005	10.01.1997	
09 4659	14.01.1997	JP
		JP

## (54) ALKALINE STORAGE BATTERY NICKEL POSITIVE ELECTRODE AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alkaline storage nickel positive electrode excellent in utilization factor of nickel hydroxide under atmospheres ranging from an ordinary temperature to a high temperature.

SOLUTION: This alkaline storage battery nickel positive electrode contains nickel hydroxide particles solidified by dissolving nickel hydroxide or heterogeneous elements, a coating layer comprising a cobalt compound having a valence of more than 2 to cover said nickel hydroxide particle, and a compound of at least one kind of element selected from a group consisting of Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Cd, Y, Yb, Ce, Sm, Gd and Er.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-09757

[Date of requesting appeal against examiner's] 30.05.2003



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 261412

(43) 公開日 平成10年(1998)9月29日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M	4/32	H 0 1 M
	4/52	4/32
		4/52

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L

(全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平9-345387	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成9年(1997)12月15日	(72) 発明者	太田 和宏 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-3007	(72) 発明者	岡田 行広 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平9(1997)1月10日	(72) 発明者	松田 宏夢 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 東島 隆治 (外1名)
(31) 優先権主張番号	特願平9-3005		
(32) 優先日	平9(1997)1月10日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平9-4659		
(32) 優先日	平9(1997)1月14日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル正極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 常温から高温までの雰囲気下において水酸化ニッケルの利用率に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル正極を提供することを目的とする。

【解決手段】 水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケル粒子、2価を超えるコバルト化合物よりなり前記水酸化ニッケル粒子を被覆する被覆層、並びに、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含有するアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子、平均原子価が2より大きいコバルトの化合物よりなり前記粒子を被覆している被覆層、並びに、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項2】 平均原子価が2より大きいコバルトの化合物よりなる被覆層を有する水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの結晶が集合した粒子からなり、前記粒子の内部、及び表面に、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含むことを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項3】 前記元素の化合物が、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaO、CaF<sub>2</sub>、CaS、CaSO<sub>4</sub>、CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaWO<sub>4</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、BaO、Cu<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>O、CdO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y(OH)<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb(OH)<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりなる群から選択される請求項1または2記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項4】 前記元素の化合物の割合が、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケル100重量部に対して0.1～5重量部である請求項3記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項5】 前記元素の化合物が、前記被覆層中に含まれる請求項1記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項6】 前記被覆層中の前記元素の化合物の割合が、コバルト化合物10重量部に対し0.05～3重量部である請求項5記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項7】 前記被覆層におけるコバルト化合物の割合が、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケル100重量部に対して1～20重量部である請求項1、2、または5記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

【請求項8】 平均原子価が2より大きいコバルトの化合物よりなる被覆層を有する、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子と、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを酸素とアルカリ水溶液共存下で加熱処理して活物質混合物を得る工程を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル正極の製造方法。

【請求項9】 水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子の水分散液に、アルカリ水溶液でpHを調整しながら、コバルトイオンと、Ca、S

r、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のイオンとを含む水溶液を添加して、前記水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物と前記元素の化合物を含む被覆層によって被覆した活物質粒子を得る工程、および得られた活物質粒子を酸素とアルカリ水溶液の共存下で加熱処理する工程を有することを特徴とするアルカリ蓄電池用ニッケル正極の製造方法。

【請求項10】 前記アルカリ水溶液の濃度が15～60wt%であり、加熱処理温度が50～150℃である請求項8または9記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ蓄電池用ニッケル正極の改良に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル機器の高付加価値化及び小型軽量化に伴い高エネルギー密度の二次電池が切望されている。また、電気自動車用の電源として、高エネルギー密度の新しい二次電池の開発が要望されている。このような要望に応えるために、ニッケル-カドミウム電池の分野においては、従来の焼結式ニッケル正極を用いた電池の高容量化が進み、また、これより30～60%高容量である発泡メタル式ニッケル正極を用いた高エネルギー密度の電池が開発されている。さらに、ニッケル-カドミウム電池よりも高容量である、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル-水素蓄電池が開発されている。この電池は、焼結式ニッケル正極を用いたニッケル-カドミウム電池の2倍以上の電池容量を有する。

【0003】これらの高容量アルカリ蓄電池は、正極のエネルギー密度を向上させるために、焼結式ニッケル多孔体、あるいは高多孔度(90%以上)の三次元発泡ニッケル多孔体やニッケル繊維多孔体に水酸化ニッケル粉末を高密度に充填している。その結果、従来の焼結式ニッケル正極のエネルギー密度が400～450mAh/cm<sup>3</sup>であるのに対して、最近の焼結式ニッケル正極については450～500mAh/cm<sup>3</sup>まで向上し、発泡メタル式ニッケル正極については550～650mAh/cm<sup>3</sup>である。焼結式ニッケル多孔体、発泡ニッケル多孔体あるいはニッケル繊維多孔体中に水酸化ニッケルを高密度に充填した正極は、常温付近におけるエネルギー密度は高いが、高温雰囲気下におけるエネルギー密度は低いという問題があった。この原因は、高温雰囲気下での充電において、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに充電される反応と同時に、酸素発生反応が起こりやすくなるためである。すなわち、正極での酸素発生過電圧が減少し、水酸化ニッケルがオキシ水酸化ニッケルに十分に充電されず、水酸化ニッケルの利用率が低下することによる。

【0004】この問題を解決するために、正極中にイトリウム、インジウム、アンチモン、バリウム、カルシウム及びベリリウムの化合物のうち少なくとも一種を添加する方法が提案されている（特開平5-28992号公報）。正極中に添加されたこれらの化合物は、活物質である水酸化ニッケルの表面に吸着し、これによって、高温雰囲気下の充電における水酸化ニッケルの利用率が向上する。しかしながら、高温雰囲気下における利用率は、さらなる向上が求められている。一方、水酸化ニッケルの利用率向上のために、水酸化ニッケルよりなる活物質表面に水酸化コバルトを形成し、酸素とアルカリ水溶液の共存下で加熱処理を行うことにより、2価を超える導電性の高い高次コバルト化合物を水酸化ニッケル活物質表面に形成する方法が提案されている（特開平1-200555号公報）。この方法によると、常温付近での利用率向上には効果があるものの、高温雰囲気下での効果は小さい。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上に鑑み、常温から高温までの雰囲気下において水酸化ニッケルの利用率に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル正極を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のアルカリ蓄電池用ニッケル正極は、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子、平均原子価が2より大きいコバルトの化合物よりなり前記粒子を被覆している被覆層、並びに、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含有することを特徴とする。ここで、前記元素の化合物としては、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaO、CaF<sub>2</sub>、CaS、CaSiO<sub>4</sub>、CaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CaWO<sub>4</sub>、SrCO<sub>3</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub>、BaO、Cu<sub>2</sub>O、Ag<sub>2</sub>O、CdO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y(OH)<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Yb(OH)<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりなる群から選択されるものが好ましい。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子の表面に、平均原子価が2より大きいコバルトの化合物よりなる被覆層を形成した活物質を用い、さらにCa、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を正極中に含有させるものである。ここに用いる2価を超えるコバルト化合物よりなる被覆層を形成した活物質は、コバルト化合物、例えば水酸化コバルトの被覆層を有する水酸化ニッケル粉末を酸素とアルカリ水溶液の共存下で加熱処理することなどにより、得ることが

きる。

【0008】本発明の一実施態様におけるアルカリ蓄電池用ニッケル正極は、前記の活物質と、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物との混合物を含む。本発明の他の実施態様におけるアルカリ蓄電池用ニッケル正極は、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物は、前記被覆層中に含まれる。このニッケル正極は、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子の水分散液に、アルカリ水溶液でpHを調整しながら、コバルトイオンと、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素のイオンとを含む水溶液を添加して、前記水酸化ニッケル粒子をコバルト化合物と前記元素の化合物を含む被覆層によって被覆した活物質粒子を得る工程、および得られた活物質粒子を酸素とアルカリ水溶液の共存下で加熱処理する工程により得ることができる。前記のアルカリ溶液は、アンモニアを含んでいてもよい。

【0009】本発明のさらに他の実施態様におけるアルカリ蓄電池用ニッケル正極は、平均原子価が2より大きいコバルトの化合物よりなる被覆層を有する水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの結晶が集合した粒子からなり、前記粒子の内部、及び表面に、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含む。このニッケル正極は、平均原子価が2より大きいコバルトの化合物よりなる被覆層を有する、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子と、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とを酸素とアルカリ水溶液共存下で加熱処理することにより製造することができる。

【0010】本発明のニッケル正極は、以上の活物質または活物質混合物を支持体に保持させることにより構成される。活物質または活物質混合物には、必要に応じてコバルトまたはコバルト化合物を添加することもできる。前記元素の化合物の割合は、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケル100重量部に対して0.1～5重量部の範囲が好ましい。前記被覆層におけるコバルト化合物の割合は、水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケル100重量部に対して1～20重量部の範囲が好ましい。また、前記元素の化合物が前記被覆層に含まれる場合、その化合物の割合は、コバルト化合物10重量部に対し0.05～3重量部の範囲が好ましい。上記の活物質または活物質混合物を得る際のアルカリ処理に用いるアルカリ水溶液の濃度

は、15～60wt%であり、加熱処理温度は50～150℃であることが好ましい。

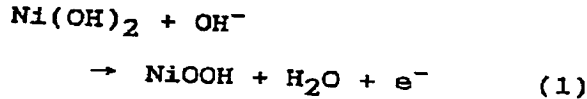
【0011】水酸化ニッケルまたは異種元素を固溶した水酸化ニッケルの粒子表面を被覆している2価を超えるコバルト化合物よりなる被覆層は、導電性が高いから、活物質の利用効率を向上させる効果が得られる。すなわち、以下の式(1)の水酸化ニッケルのオキシ水酸化ニッケルへの充電反応が十分に行われる。そして、本発明による正極は、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より

10

これらの化合物は、以下の式(2)の高温雰囲気下の充電における競争反応である酸素発生

【0012】

【化1】



【0013】これらの効果の相乗効果により、高温雰囲気下においてもさらなる正極利用率の向上が可能となる。以上により、常温から高温までの幅広い温度雰囲気下での活物質の利用効率及び充電受け入れ性に優れたニッケル正極が得られる。

【0014】

【実施例】以下、本発明をその実施例により説明する。実施例では、母粒子としてZnを全金属元素の3wt%相当固溶させた水酸化ニッケル粒子を用いているが、Zn、Co、Mg、Cd等の元素が固溶している水酸化ニッケル、純粋な水酸化ニッケルにも同様に適用することができる。

【0015】《実施例1》Znを全金属元素の3wt%相当固溶させた水酸化ニッケル粉末に、硫酸コバルトの1モル/L水溶液と水酸化ナトリウムの25wt%水溶液とを添加し、pH10に調製した。このアルカリ水溶液中で、前記水酸化ニッケル粉末を攪拌することにより粒子表面にコバルト化合物、主として水酸化コバルトからなる被覆層を形成した。水酸化ニッケル粉末を被覆しているコバルト化合物の割合は、Znを固溶させた水酸化ニッケル100重量部に対して10重量部であった。こうして得た、水酸化コバルトを被覆した水酸化ニッケル粉末の電気伝導度を測定したところ0.01μS/cm以下であった。

【0016】次に、このコバルト化合物の被覆層を有する水酸化ニッケル粉末に、水酸化ナトリウムの40wt

20

%水溶液を前記粉末を湿らす程度に添加し、よく混合した後、空気中において120℃で1時間加熱処理し、水洗、乾燥させた。こうして得た活物質における前記被覆層のコバルト化合物のコバルトの原子価は、チオ硫酸ナトリウムを用いた酸化還元滴定により求めたところ、2.9であった。また、この活物質の電気伝導度を測定したところ2.2mS/cmであった。従って、上記の加熱処理により活物質の電気伝導度が格段に向上したことが確認された。この活物質粉末100重量部と水酸化カルシウム粉末1重量部とを良く混合し、さらに水を添加しペースト状にした。このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型し、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した。この後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極Aを得た。ここで、水酸化カルシウム粉末の代わりに、各種金属元素の化合物を前記と同じ量用い、前記と同様の方法で表1に示す各種ニッケル正極B～Sを作製した。

【0017】

【表1】

正極	ニッケル正極中に含まれる金属元素化合物 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
A	Ca(OH) <sub>2</sub> (1)
B	CaO (1)
C	CaF <sub>2</sub> (1)
D	CaS (1)
E	CaSO <sub>4</sub> (1)
F	CaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1)
G	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1)
H	CaWO <sub>4</sub> (1)
I	Sr(OH) <sub>2</sub> (1)
J	BaO (1)
K	Cu <sub>2</sub> O (1)
L	Ag <sub>2</sub> O (1)
M	CdO (1)
N	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
O	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
P	CeO <sub>2</sub> (1)
Q	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
R	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
S	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)

30

40

50

【0018】また、コバルト化合物の被覆層の割合が、水酸化ニッケル100重量部に対して10重量部と一定にし、前記水酸化カルシウム粉末の割合を0.05～10重量部としたもの、及び水酸化ニッケル100重量部に対して前記水酸化カルシウム粉末の割合を1重量部と

一定にし、コバルト化合物の被覆層の割合を0.5～25重量部としたものを作製した。こうして、表2に示す正極A1～A5、及び表3に示すAA1～AA5を得た。

【0019】

【表2】

正極	水酸化カルシウム量 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
A1	0.05
A2	0.1
A3	1
A4	5
A5	10

【0020】

【表3】

正極	コバルト化合物の被覆量 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
AA1	0.5
AA2	1
AA3	10
AA4	20
AA5	25

【0021】《比較例1》水酸化カルシウム粉末を混合しないこと以外は、実施例1と同様にしてニッケル正極Tを得た。

【0022】《比較例2》Znを全金属元素の3wt%相当固溶させた水酸化ニッケル粉末100重量部に、水酸化コバルト粉末10重量部、水酸化カルシウム粉末1重量部、及び水を加え、よく混合してペースト状にした。このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型し、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した。この後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極Uを得た。

【0023】《比較例3》Znを全金属元素の3wt%相当固溶させた水酸化ニッケル粉末に、硫酸コバルトの1mol/L水溶液と水酸化ナトリウムの25wt%水溶液とを添加し、pH10に調製した。このアルカリ水溶液中で、前記水酸化ニッケル粉末を攪拌混合することにより水酸化ニッケル表面に水酸化ニッケル100重量部当たり10重量部の割合でコバルト化合物の被覆層を形成した。こうして得た活物質粉末と酸化イットリウム粉末を重量比で100:1の割合で良く混合し、活物質混合物を得た。この活物質混合物に水を添加しペースト状にし、このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板

中に充填し、乾燥後、加圧成型し、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した。この後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極Vを得た。

【0024】これらの正極A～V各1枚を、正極よりも大きな理論容量を持つ公知の水素吸蔵合金負極2枚で挟み、比重1.30の水酸化カリウム水溶液を電解液とした電池（フラデッドセル）を作製した。これらの電池について、各正極の理論容量を基準として10時間率で15時間充電し、3時間休止の後、20℃において5時間率で端子間電圧が1Vに低下するまで放電する試験を行った。充電は20℃、45℃、または55℃で行い、放電はすべて20℃で行った。表4、表5、及び表6に、正極A～V、および正極AA1～AA5、AA1～AA5の20℃充電時の放電容量に対する、45及び55℃充電時の放電容量比率（20℃充電時の放電容量を100としたときの値）、並びに、20℃での利用率の比（各々の表の基準の正極の利用率を100としたときの値）を示した。この利用率の比は、以下の式によって算出したものである。そして、表4、表5、及び表6における利用率の基準は、それぞれA、A3、及びAA3である。

利用率比＝（正極の単位重量あたりの放電容量密度）／（基準の正極の単位重量あたりの放電容量密度）×100

【0025】

【表4】

正極	放電容量比率 (対 20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
A	83	72	100
B	82	72	99
C	85	74	100
D	83	72	100
E	82	71	100
F	81	70	99
G	82	72	100
H	81	71	100
I	80	70	100
J	81	71	99
K	80	70	100
L	82	71	100
M	83	72	99
N	87	76	100
O	87	75	100
P	84	73	100
Q	83	72	99
R	84	73	100
S	84	73	100
T	74	64	100
U	79	68	91
V	78	68	92

【0026】

【表5】

正極	放電容量比率 (対 20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
A1	73	62	100
A2	80	70	100
A3	85	75	100
A4	85	74	99
A5	84	72	95

【0027】

【表6】

正 極	放電容量比率 (対 20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
AA1	70	59	75
AA2	81	70	94
AA3	87	76	100
AA4	87	75	94
AA5	88	74	88

10

【0028】表1と表4から明らかなように、本発明による正極A～Sを有する電池は、比較例1の正極T、比較例2の正極U、および比較例3の正極Vに比べて高温での充電効率が優れていることがわかる。また、比較例2正極U、および比較例3の正極Vに比べて活物質の利用率が優れていることがわかる。本発明による正極によれば、Ca、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物を含有することによる酸素発生の過電圧を大きくする効果と、2価を超えるコバルト化合物よりなる被覆層による活物質の利用率を向上させる効果との相乗効果により、高温雰囲気下においても正極利用率のさらなる向上を達成できることがわかる。次に、表5より、前記金属元素の化合物としての水酸化カルシウムの割合が、水酸化ニッケル100重量部に対して0.1～5重量部の範囲において、高温での充電効率が優れていることがわかる。また、表6より、前記コバルト化合物よりなる被覆層の割合が、水酸化ニッケル100重量部に対して1～20重量部の範囲において、活物質の利用率と高温での充電効率の両方に優れていることがわかる。

【0029】なお、表5、及び表6で示される傾向は、カルシウム化合物にだけでなく、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる化合物についても同様に確認された。また、上記の実施例では、Znを固溶した水酸化ニッケルを用いたが、Zn以外にCo、Mg、またはCdなどの異種金属元素を固溶した水酸化ニッケル、あるいは異種金属元素を固溶していない水酸化ニッケルを用いることもできる。Zn、Mg、またはCdを固溶させる目的は、主として充電時のγ-オキシ水酸化ニッケルの生成を抑制することであり、Coを固溶させる目的は、主として利用率を向上することである。いずれの水酸化ニッケルを用いても前記に示した本発明による効果を得ることができる。

【0030】《実施例2》Znを全金属元素の3wt%相当固溶させた水酸化ニッケル粉末に、硫酸コバルトの1モル/L水溶液と水酸化ナトリウムの25wt%水溶液とを添加し、pH10に調製した。このアルカリ水溶



液中で、前記水酸化ニッケル粉末を撈拌することにより、Znを固溶した水酸化ニッケル100重量部当たり10重量部のコバルト化合物からなる被覆層を形成した。こうして得た活物質粉末100重量部とフッ化カルシウム粉末1重量部を混合し、この混合物に水酸化ナトリウムの40wt%水溶液を前記粉末が湿る程度に添加し、よく混合した後、空气中において120℃で1時間\*

\*加熱処理した。次いで、水洗、乾燥させて活物質混合物を得た。ここで、フッ化カルシウム粉末の代わりに、各種金属元素の化合物を前記と同じ量用い、前記と同様の方法で表7に示す各種ニッケル活物質混合物1～12を作製した。

【0031】

【表7】

活物質	ニッケル活物質混合物中に含まれる 金属元素化合物 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
1	CaF <sub>2</sub> (1)
2	Sr(OH) <sub>2</sub> (1)
3	BaO (1)
4	Cu <sub>2</sub> O (1)
5	Ag <sub>2</sub> O (1)
6	CdO (1)
7	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
8	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
9	CeO <sub>2</sub> (1)
10	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
11	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
12	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)

【0032】また、コバルト化合物の被覆層の割合が、水酸化ニッケル100重量部に対して10重量部と一定にし、前記フッ化カルシウム粉末の割合を0～10重量部としたもの、及び水酸化ニッケル100重量部に対して前記フッ化カルシウム粉末の割合を1重量部と一定に※30

※し、コバルト化合物の被覆層の割合を0.5～25重量部としたものを作製した。こうして、表8に示す活物質13～17、及び表9に示す18～22を得た。

【0033】

【表8】

活物質	フッ化カルシウム量 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
13	0.05
14	0.1
15	1
16	5
17	10

【0034】

★40★【表9】

活物質	コバルト化合物の被覆量 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
18	0.5
19	1
20	10
21	20
22	25

【0035】こうして得られたニッケル活物質混合物150～22に水を添加しペースト状にした。このペーストを

支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型した。次に、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極1A～22Aを得た

【0036】《比較例4》フッ化カルシウム粉末を混合しないこと以外は、実施例2と同様にしてニッケル正極23Aを得た。

【0037】《比較例5》Znを全金属元素の3wt%相当固溶させた水酸化ニッケル粉末100重量部に、水酸化コバルト粉末10重量部、およびフッ化カルシウム粉末1重量部を混合した。この活物質混合物に水を添加しペースト状にした。このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型した。次に、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極24Aを得た。

【0038】実施例2、比較例4、および比較例5の各正極1枚を、正極よりも大きな理論容量を持つ公知の水素吸蔵合金負極2枚で挟み、比重1.30の水酸化カリウム水溶液を電解液とした電池（フラッドドセル）を作製した。これらの電池について、各正極理論容量を基準にして10時間率で15時間充電し、3時間休止の後、20℃において5時間率で端子間電圧が1Vに低下するまで放電する試験を行った。充電は20℃、45℃、または55℃で行い、放電はすべて20℃で行った。表10、表11、及び表12に、正極1A～12A、23A、24A、正極13A～17A、正極18A～22Aの20℃充電時の放電容量に対する、45及び55℃充電時の放電容量比率、並びに、20℃での利用率の比を示した。なお、表10、表11、及び表12における基準の正極は、それぞれ1A、15A、及び20Aである。

【0039】

【表10】

正極	放電容量比率 (対20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
1A	87	76	100
2A	81	72	99
3A	80	71	100
4A	83	72	100
5A	80	71	100
6A	81	72	99
7A	83	74	100
8A	83	74	100
9A	82	73	100
10A	83	73	99
11A	82	72	100
12A	83	73	100
23A	72	62	99
24A	78	68	91

【0040】

【表11】

正極	放電容量比率 (対20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
13A	71	61	100
14A	80	71	100
15A	86	74	100
16A	86	74	99
17A	85	73	96

【0041】

【表12】

正極	放電容量比率 (対20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
18A	69	58	73
19A	81	71	93
20A	85	73	100
21A	85	73	94
22A	88	74	87

【0042】表7と表10から明らかなように、本発明による正極1A～12Aを有する電池は、本発明のフッ

化カルシウムなどの金属元素の化合物を含まない活物質を用いた正極、及びコバルト化合物の被覆層を含まない活物質を用いた正極と比較して、活物質の利用率と、高温での充電効率の両方に優れていることがわかる。また、活物質中に含まれる金属元素の化合物としては、Caの他に、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、GdおよびErより選ばれる化合物も、同様に優れていることがわかる。次に、表11より、前記金属元素の化合物として、フッ化カルシウムの割合が、水酸化ニッケル100重量部に対して0.1～5重量部の範囲において、高温での充電効率に優れていることがわかる。表12より、前記コバルト化合物の被覆層の割合が、水酸化ニッケル100重量部に対して1～20重量部の範囲において、活物質の利用率と高温での充電効率の両方に優れていることがわかる。なお、表11、及び表12で示される傾向は、カルシウム化合物にだけでなく、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる化合物についても同様に確認された。

【0043】《実施例3》少量の硫酸亜鉛を含む硫酸ニッケルの1.5モル/L水溶液、アンモニアの15モル/L水溶液、および水酸化ナトリウムの25wt%水溶液を混合することにより、Znを全金属元素の3wt%相当固溶させた、平均粒子径約10 $\mu$ mの水酸化ニッケル粒子を析出させた。この水酸化ニッケル粒子を水洗し、乾燥して、水酸化ニッケル母粒子とした。次に、上記水酸化ニッケル母粒子の水分散液に、水酸化ナトリウム水溶液でpHを10に調整しながら、硫酸コバルト水溶液と硝酸カルシウム水溶液との混合液を滴下した。こうしてCoとCaの化合物によって被覆された活物質粒子を得た。この活物質粒子の被覆層は、Coの水酸化物とCaの水酸化物の混合物、あるいはCaを固溶した水酸化コバルトとして存在する。

【0044】ここで、硝酸カルシウム水溶液の代わりに、各種金属の硝酸塩水溶液または硫酸塩水溶液を用い、硫酸コバルト水溶液と各種金属の硝酸塩水溶液または硫酸塩水溶液の混合比率を変化させることにより、被覆層中の元素の種類及び含有量を調整した。被覆量は、母粒子に対する混合水溶液の滴下量を変化することにより調整した。こうして得られた活物質粒子に、水酸化ナトリウムの40wt%水溶液を粒子が湿る程度に含浸させ、よく混合した後、空気中において120℃で1時間加熱処理し、水洗、乾燥させて活物質a1～a13を得た。以上のようにして、各種ニッケル活物質a1～a13を作製した。

【0045】

【表13】

活物質	被覆層化合物の構成元素 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
a1	Co(10) : —
a2	Co(10) : Ca(0.5)
a3	Co(10) : Sr(0.5)
a4	Co(10) : Ba(0.5)
a5	Co(10) : Cu(0.5)
a6	Co(10) : Ag(0.5)
a7	Co(10) : Cd(0.5)
a8	Co(10) : Y(0.5)
a9	Co(10) : Yb(0.5)
a10	Co(10) : Ce(0.5)
a11	Co(10) : Sm(0.5)
a12	Co(10) : Gd(0.5)
a13	Co(10) : Er(0.5)

【0046】《実施例4》実施例3における被覆層中のCo化合物とCa化合物との割合を前者の10重量部に対して後者を0.5重量部と一定にし、母粒子100重量部に対する被覆層の割合を0.5～25重量部としたもの、および母粒子100重量部に対し、Co化合物を10重量部と一定にしCa化合物の割合を0.02～5重量部としたものを作製した。次に、これらに水酸化ナトリウムの40wt%水溶液を粒子が湿る程度に含浸させ、よく混合した後、空気中において120℃で1時間加熱処理し、水洗、乾燥させた。こうして表14に示す活物質b1～b5、及び表15に示す活物質c1～c5を得た。

【0047】

【表14】

活物質	被覆量 (重量部/水酸化ニッケル100重量部)
b1	0.5
b2	1
b3	10
b4	20
b5	25

【0048】

【表15】

活物質	カルシウム化合物量 (重量部/母粒子100重量部)
c 1	0.02
c 2	0.05
c 3	0.5
c 4	3
c 5	5

【0049】以上の実施例3及び4の活物質粉末に水を加え、よく混合してペースト状にした。このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型し、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した。この後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極aa1～aa13、bb1～bb5、cc1～cc5を得た。

【0050】《比較例6》実施例3と同様にして得た水酸化ニッケル母粒子の100重量部に、CaF<sub>2</sub>粉末0.5重量部、及び水を加え、よく混合してペースト状にした。このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型し、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した。この後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極yyを得た。

【0051】《比較例7》実施例3と同様にして得た水酸化ニッケル母粒子を水に分散させ、その分散液に、水酸化ナトリウム水溶液でpHを10に調整しながら、硫酸コバルト水溶液を滴下した。こうしてCoの化合物によって被覆された活物質粒子zを得た。この活物質におけるCoの化合物被覆層の割合は、水酸化ニッケル100重量部に対して10重量部であった。この活物質粉末zの100重量部に、水酸化コバルト粉末10重量部、CaF<sub>2</sub>粉末0.5重量部、及び水を加え、よく混合してペースト状にした。このペーストを支持体である厚さ1.6mm、多孔度95%、面密度600g/m<sup>2</sup>の発泡ニッケル基板中に充填し、乾燥後、加圧成型し、フッ素樹脂粉末の水分散液に浸漬した。この後、乾燥し、大きさ90×70mmに切断してニッケル正極zzを得た。

【0052】上記の各正極1枚を正極よりも大きな理論容量を持つ公知の水素吸蔵合金負極2枚ではさみ、比重1.30の水酸化カリウム水溶液を電解液とした電池（フラッドセル）を作製した。これらの電池について、各正極理論容量を基準にして10時間率で15時間充電し、3時間休止の後、20℃において5時間率で端子間電圧が1Vに低下するまで放電する試験を行った。なお、充電は20℃、45℃、または55℃で行い、放電はすべて20℃で行った。表16、表17、及び表18に、正極aa1～aa13、yy、zz、bb1～bb5、及びcc1～cc5の20℃充電時の放電容量に対する、45及び55℃充電時の放電容量比率、並びに、20℃での利用率の比を示した。表16、表17、及び表18における基準の正極は、それぞれaa2、bb3、及びcc3である。

【0053】

【表16】

正 極	放電容量比率 (対20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
yy	79	68	90
zz	78	68	91
aa1	74	64	101
aa2	87	76	100
aa3	86	74	99
aa4	84	72	100
aa5	85	72	100
aa6	84	72	100
aa7	85	76	99
aa8	88	79	101
aa9	89	79	100
aa10	88	78	101
aa11	87	77	100
aa12	86	75	100
aa13	89	78	99

【0054】

【表17】

正 極	放電容量比率 (対20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃ 充電	55℃ 充電	
bb1	70	59	75
bb2	81	70	94
bb3	87	76	100
bb4	87	75	94
bb5	88	75	89

【0055】

【表18】

正 極	放電容量比率 (対20℃)		利用率比 (20℃)
	45℃	55℃	
	充電	充電	
c c 1	72	62	100
c c 2	80	70	100
c c 3	87	76	100
c c 4	87	75	99
c c 5	86	74	98

【0056】表13と表16から明らかなように、本発明による正極aa2を有する電池は、同量のCo化合物とCa化合物を含む従来の正極zzに比べて、利用率と、高温での充電効率に優れていることがわかる。また、aa3～aa13より、被覆層が、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる化合物と、コバルト化合物とを含有する正極も、同様に優れていることがわかる。一方、被覆層がコバルト化合物のみからなる活物質を用いた正極aa1は、高温での充電効率が低い。これは、酸素発生電位を上昇させる効果のあるCa、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる化合物を含まないためである。

【0057】次に、被覆層をコバルト化合物：カルシウム化合物＝10：0.5の2成分系析出物からなるものとし、母粒子に対する被覆量を変化させた場合の被覆量と活物質利用率との関係を示す表14と表17から明らかなように、被覆層の割合が母粒子100重量部に対し1重量部未満のとき、及び20重量部を越えたときに、活物質利用率が大きく低下している。この理由は、1重量部未満では被覆化合物、特にCo化合物の量が不足し、良好な導電ネットワークが形成できないためと考えられる。他方、20重量部を超えた場合、活物質粒子中の水酸化ニッケル含有量が相対的に減少することによる容量の低下が、導電性向上効果を上回るためと考えられる。なお、表17で示される傾向は、カルシウム化合物にだけでなく、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれ 40る化合物についても同様に確認された。この結果から、\*

\*母粒子表面の被覆層の割合は、母粒子100重量部に対し1～20重量部の範囲とすることが好ましいことが分かる。

【0058】次に、被覆層をコバルト化合物とカルシウム化合物の2成分系析出物からなるものとし、母粒子に対する被覆コバルト化合物量を一定（母粒子100重量部当たり10重量部）とし、カルシウム化合物の割合を変化させた正極cc1～cc5を用いた電池について、カルシウム化合物の割合と、高温充電効率、並びに、活物質利用率を示す表15と表18から明らかなように、被覆層のカルシウム化合物の割合がコバルト化合物10重量部に対し0.05重量部未満であると、高温充電効率特性が顕著に悪くなっている。これは、析出物中のカルシウム化合物量が少なすぎるため、前記の酸素発生電位の上昇の効果が十分に発揮されなくなったためと考えられる。一方、被覆層中のカルシウム化合物の割合がCo化合物10重量部当たり3重量部を超えた場合、単位活物質重量当たりの電気容量が低下している。この理由は、カルシウム化合物の量の増加に伴って活物質表面のコバルト化合物密度が低下するため単位活物質当たり容量が低くなるためと考えられる。

【0059】なお、表18で示される傾向は、カルシウム化合物にだけでなく、Sr、Ba、Cu、Ag、Cd、Y、Yb、Ce、Sm、Gd、及びErからなる群より選ばれる化合物についても同様に確認された。以上から、コバルト化合物と前記金属化合物との多成分系析出物からなる被覆層の前記金属化合物の割合は、コバルト化合物10重量部当たり0.05～3重量部の範囲が好ましいことが分かる。また、上記実施例では、母粒子としてZnを全金属元素の3wt%相当固溶させた水酸化ニッケル粒子を用いた例を示したが、Zn、Co、Mg、Cd等の他の元素が固溶している水酸化ニッケルであっても同様の効果が得られる。また、正極を作製する際に、本発明の活物質にさらに適当量のCoあるいはCo化合物を加えることで、利用率を向上することができる。

【0060】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、常温から高温までの雰囲気下において水酸化ニッケルの利用率に優れたアルカリ蓄電池用ニッケル正極が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 豊口 ▲吉▼徳

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

